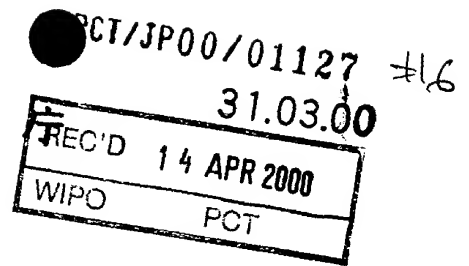


日本国特許
PATENT OFFICE
JAPANESE GOVERNMENT



別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されて
いる事項と同一であることを証明する。
This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed
with this Office.

出願年月日
Date of Application:

09/914112

1999年 2月26日

EKV

出願番号
Application Number:

平成11年特許願第049530号

出願人
Applicant(s):

新日本製鐵株式会社
武田薬品工業株式会社

PRIORITY
DOCUMENT

SUBMITTED OR TRANSMITTED IN
COMPLIANCE WITH RULE 17.1(a) OR (b)

2000年 3月24日

特許庁長官
Commissioner,
Patent Office

近藤隆彦

出証番号 出証特2000-3019582

【書類名】 特許願

【整理番号】 112515

【提出日】 平成11年 2月26日

【あて先】 特許庁長官 殿

【国際特許分類】 B05D 7/24
B05D 7/14

【発明の名称】 プレス成形性、耐かじり性に優れたアルカリ可溶型潤滑皮膜を形成可能な塗料組成物およびこの組成物を使用した潤滑表面処理鋼板

【請求項の数】 7

【発明者】

【住所又は居所】 千葉県富津市新富 2 0 - 1 新日本製鐵株式会社 技術開発本部内

【氏名】 森 陽一郎

【発明者】

【住所又は居所】 千葉県富津市新富 2 0 - 1 新日本製鐵株式会社 技術開発本部内

【氏名】 山崎 真

【発明者】

【住所又は居所】 福岡県北九州市戸畑区飛幡町 1 - 1 新日本製鐵株式会社 八幡製鐵所内

【氏名】 布田 雅裕

【発明者】

【住所又は居所】 大阪市淀川区十三本町 2 丁目 1 7 番 8 5 号 武田薬品工業株式会社 化学品カンパニー内

【氏名】 田和 努

【発明者】

【住所又は居所】 大阪市淀川区十三本町 2 丁目 1 7 番 8 5 号 武田薬品工業株式会社 化学品カンパニー内

【氏名】 甲田 千佳子

【発明者】

【住所又は居所】 大阪市淀川区十三本町 2 丁目 1 7 番 8 5 号 武田薬品工業株式会社 化学品カンパニー内

【氏名】 平田 文明

【特許出願人】

【識別番号】 000006655

【氏名又は名称】 新日本製鐵株式会社

【特許出願人】

【識別番号】 000002934

【氏名又は名称】 武田薬品工業株式会社

【代理人】

【識別番号】 100074790

【弁理士】

【氏名又は名称】 椎名 彊

【電話番号】 03-3503-2640

【手数料の表示】

【予納台帳番号】 018692

【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 要約書 1

【包括委任状番号】 9802131

【プルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 プレス成形性、耐かじり性に優れたアルカリ可溶型潤滑皮膜を形成可能な塗料組成物およびこの組成物を使用した潤滑表面処理鋼板

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 ポリウレタン水性組成物 (A)、潤滑機能付与剤 (B) を前記ポリウレタン水性組成物の固形分に対して 1 ～ 3 0 w t %、を主成分とするプレス成形性、耐かじり性に優れたアルカリ可溶型潤滑皮膜を形成可能な塗料組成物。

【請求項 2】 ポリウレタン水性組成物 (A)、潤滑機能付与剤 (B) を前記ポリウレタン水性組成物の固形分に対して 1 ～ 3 0 w t %、シリカ粒子 (C) を前記ポリウレタン水性組成物の固形分に対して 1 ～ 3 0 w t %、を主成分とするプレス成形性、耐かじり性に優れたアルカリ可溶型潤滑皮膜を形成可能な塗料組成物。

【請求項 3】 ポリウレタン水性組成物 (A) が、ポリエステルポリオールからなる請求項 1 または 2 記載の塗料組成物。

【請求項 4】 ポリウレタン水性組成物 (A) を構成するポリエステルポリオールが、脂肪族二塩基酸、それらのジアルキルエステル又はそれらの混合物とエチレングリコールを反応させてなる請求項 3 記載の塗料組成物。

【請求項 5】 ポリウレタン水性組成物 (A) の親水性基が、カルボキシル基もしくはスルホン酸基である請求項 1 または請求項 2 記載の塗料組成物。

【請求項 6】 潤滑機能付与剤 (B) が、ポリオレフィン系ワックス、フッ素系ワックス、パラフィン系ワックス、ステアリン酸系ワックスのうちの 1 種または 2 種以上からなる請求項 1 ～ 5 のいずれかに記載の塗料組成物。

【請求項 7】 請求項 1 ～ 6 のいずれかに記載の塗料組成物を乾燥皮膜厚さが 0. 5 ～ 5 μ m となるように被覆してなることを特徴とするプレス成形性、耐かじり性に優れた潤滑表面処理鋼板。

【発明の詳細な説明】

【 0 0 0 1 】

【発明の属する技術分野】

本発明は、プレス成形性、耐かじり性に優れたアルカリ可溶型潤滑皮膜を形成可能な塗料組成物およびこの塗料組成物を被覆してなる潤滑表面処理鋼板に関する。

【 0 0 0 2 】

【従来の技術】

従来、鋼板にプレス成形などの加工を施す際には、潤滑性不足による鋼板表面及び金型表面の傷つきを防止する目的で潤滑油などを塗布することが行われている。この場合には、製造工程を煩雑にし、作業環境を悪化させるだけでなく、プレス成形後の脱脂工程でフロン、トリクロロエタン、ジクロロメタンなどの溶剤を用いた潤滑油除去が必要で、これら溶剤は作業者の健康上、地球環境上好ましくない。そこで、これら溶剤を使用せず、所望の形状にプレス成形可能な潤滑表面処理鋼板の提供が要望され、種々検討されている。プレス成形後も潤滑皮膜が残存し、加工性、耐食性、耐溶剤性などを両立する非脱膜型潤滑皮膜に加え、プレス成形後のアルカリ脱脂工程において潤滑皮膜が溶解、離脱する脱膜型潤滑皮膜が開発されている。アルカリ脱膜型潤滑皮膜は、美しい金属表面を活かす用途や加工後の溶接性が求められる用途などに用いられる。

【 0 0 0 3 】

特開平 8 - 1 5 6 1 7 7 号公報、特開平 8 - 2 5 2 8 8 7 号公報、特開平 1 0 - 1 1 4 0 1 4 号公報ではアクリル系樹脂を用いたアルカリ脱膜型潤滑皮膜が提案されている。しかし、アクリル系樹脂を用いたアルカリ脱膜型潤滑皮膜では、深絞り加工やしごき加工などの厳しいプレス成形条件下においてはかじりが発生するなど、十分な成形性が得られない場合がある。

【 0 0 0 4 】

【発明が解決しようとする課題】

本発明は、これらの問題点を解決して、プレス成形性、耐かじり性に優れたアルカリ可溶型潤滑皮膜を形成可能な塗料組成物およびこの塗料組成物を被覆してなる潤滑表面処理鋼板を提供することを目的とするものである。

【 0 0 0 5 】

【課題を解決するための手段】

発明者らは上述した課題を解決し、プレス成形性、耐かじり性に優れたアルカリ可溶型潤滑皮膜を形成可能な塗料組成物および潤滑表面処理鋼板を得るべく鋭意研究を重ねた。その結果、ポリウレタン水性組成物と潤滑機能付与剤からなる塗料組成物が上記目的を達成できることを見だし本発明に至った。

すなわち、本発明に係わるアルカリ可溶型潤滑皮膜を形成可能な塗料組成物（1）は、ポリウレタン水性組成物（A）、（B）潤滑機能付与剤を前記ポリウレタン水性組成物の固形分に対して1～30wt%，を主成分とすることを特徴としている。この塗料組成物（1）がポリウレタン水性組成物（A）および潤滑機能付与剤（B）からなることにより、深絞り加工やしごき加工などの厳しいプレス成形条件での十分な成形性が達成される。

【0006】

本発明に係わるアルカリ可溶型潤滑皮膜を形成可能な塗料組成物（2）は、上記ポリウレタン水性組成物（A）、潤滑機能付与剤（B）および（C）シリカ粒子をそれぞれ前記ポリウレタン水性組成物の固形分に対して1～30wt%，を主成分とすることを特徴としている。

本発明に係わるアルカリ可溶型潤滑皮膜を形成可能な塗料組成物（3）は、上記塗料組成物（1）、塗料組成物（2）においてポリウレタン水性組成物（A）がポリエステルポリオールからなることを特徴としている。このポリウレタン水性組成物（A）がポリエステルポリオールからなることにより、本発明で必要とされるアルカリ可溶性が容易に達成できる。

【0007】

本発明に係わるアルカリ可溶型潤滑皮膜を形成可能な塗料組成物（4）は、上記塗料組成物（3）においてポリウレタン水性組成物（A）を構成するポリエステルポリオールが脂肪族二塩基酸それらのジアルキルエステル又はそれらの混合物と、エチレングリコールを反応させてなることを特徴としている。このポリウレタン水性組成物（A）がエチレングリコールとジカルボン酸で構成されるポリエステルポリオールからなることにより、室温のような低温においても本発明で必要とされるアルカリ可溶性が容易に達成できる。

【0008】

本発明に係わるアルカリ可溶型潤滑皮膜を形成可能な塗料組成物（５）は、上記塗料組成物（１）、塗料組成物（２）においてポリウレタン水性組成物（Ａ）の親水性基が、カルボキシル基もしくはスルホン酸基であることを特徴としている。このポリウレタン水性組成物（Ａ）の親水性基がカルボキシル基もしくはスルホン酸基であることにより、鋼板表面との優れた密着性を発揮することができ、深絞り加工やしごき加工などの厳しいプレス成形条件での十分な成形性が達成される。

【 0 0 0 9 】

本発明に係わるアルカリ可溶型潤滑皮膜を形成可能な塗料組成物（６）は、上記塗料組成物（１）～（５）において潤滑機能付与剤（Ｂ）が、ポリオレフィン系ワックス、フッ素系ワックス、パラフィン系ワックス、ステアリン酸系ワックスのうちの１種または２種以上からなることを特徴としている。また、本発明は上記組成物を乾燥皮膜厚さが $0.5 \sim 5 \mu\text{m}$ となるように被覆してなることを特徴とするプレス成形性に優れた潤滑表面処理鋼板を提供するものである。

また、本発明の潤滑表面処理鋼板は上記いずれかの塗料組成物を乾燥皮膜厚さが $0.5 \sim 5 \mu\text{m}$ となるように被覆してなることを特徴とするプレス成形性、耐かじり性に優れた鋼板である。

【 0 0 1 0 】

【発明の実施の形態】

以下本発明をさらに詳述する。

本発明者らは、深絞り加工やしごき加工などの厳しいプレス成形条件下において十分な成形性が得られ、かつプレス成形後のアルカリ脱脂工程において潤滑皮膜が溶解、離脱するアルカリ可溶型潤滑皮膜を形成する塗料組成物、この塗料組成物を塗布してなる潤滑表面処理鋼板を鋭意検討した結果、ポリウレタン水性組成物と潤滑機能付与剤からなる塗料組成物が、上記性能を満たすことを突き止めた。本発明に係るポリウレタン水性組成物は、１分子当たり少なくとも２個の活性水素基を有する化合物と、１分子あたり少なくとも２個のイソシアネート基を有する化合物を反応させ、水に溶解または分散させることにより得ることができる。

【0011】

まず、前記1分子当たり少なくとも2個の活性水素基を有する化合物について説明する。

前記1分子当たり少なくとも2個の活性水素基を有する化合物としては、例えば活性水素を有する基として、アミノ基、水酸基、メルカプト基を有する化合物が挙げられるが、イソシアネート基との反応速度、及び塗布後の機械的物性を考えると、水酸基を有する化合物が好ましい。また、前記活性水素基を有する化合物の官能基数は塗膜の機械的物性を良好に保つという点から2～6が好ましく、2～4が特に好ましい。また、前記活性水素基を有する化合物の分子量は最終的な塗膜性能に与えるウレタン結合の濃度、及び製造上の作業性の点から200～10000が好ましく、300～5000が特に好ましい。

【0012】

前記活性水素基が水酸基である化合物としては、例えばポリエステルポリオール、ポリエーテルポリオール、ポリエーテルエステルポリオール、ポリエステルアミドポリオール、アクリルポリオール、ポリカーボネートポリオール、ポリヒドロキシアルカン、ひまし油、ポリウレタンポリオール、又はそれらの混合物が挙げられる。

【0013】

前記ポリエステルポリオールの具体例としては、例えばテレフタル酸、イソフタル酸、アジピン酸、アゼライン酸、セバチン酸等の二塩基酸もしくはそれらのジアルキルエステル又はそれらの混合物と、例えばエチレングリコール、プロピレングリコール、ジエチレングリコール、ブチレングリコール、ネオペンチルグリコール、1, 6-ヘキサングリコール、3-メチル-1, 5-ペンタンジオール、3, 3'-ジメチロールヘプタン、ポリオキシエチレングリコール、ポリオキシプロピレングリコール、ポリテトラメチレンエーテルグリコール等のグリコール類もしくはそれらの混合物とを反応させて得られるポリエステルポリオール、例えばポリカプロラクトン、ポリバレロラクトン、ポリ(β -メチル- γ -バレロラクトン)等のラクトン類を開環重合して得られるポリエステルポリオール等が挙げられる。

【0014】

前記ポリエーテルポリオールの実例としては、例えば水、エチレングリコール、プロピレングリコール、トリメチロールプロパン、グリセリン等の低分子ポリオールを開始剤として用いて、例えばエチレンオキシド、プロピレンオキシド、ブチレンオキシド、テトラヒドロフラン等のオキシラン化合物を重合させることにより得られるポリエーテルポリオール等が挙げられる。

【0015】

前記ポリエーテルエステルポリオールの実例としては、例えばテレフタル酸、イソフタル酸、アジピン酸、アゼライン酸、セバチン酸等の二塩基酸もしくはそれらのジアルキルエステル又はそれらの混合物と、上記ポリエーテルポリオールとを反応させて得られるポリエーテルエステルポリオール等が挙げられる。

前記ポリエステルアミドポリオールの実例としては、上記ポリエステル化反応に際し、例えばエチレンジアミン、プロピレンジアミン、ヘキサメチレンジアミン等のアミノ基を有する脂肪族ジアミンを原料として前記ポリエステル化反応物の原料に追加して反応させることによって得られるもの等が挙げられる。

【0016】

前記アクリルポリオールの実例としては、1分子中1個以上の水酸基を有する重合性モノマー、例えばアクリル酸ヒドロキシエチル、アクリル酸ヒドロキシプロピル、アクリル酸ヒドロキシブチル等あるいはこれらの対応するメタクリル酸誘導体等と、例えばアクリル酸、メタクリル酸又はそのエステルとを共重合させることによって得られるもの等が挙げられる。

【0017】

前記ポリカーボネートポリオールの実例としては、例えばエチレングリコール、プロピレングリコール、1, 3-プロパンジオール、1, 4-ブタンジオール、1, 5-ペンタンジオール、1, 6-ヘキサンジオール、1, 9-ノナンジオール、1, 8-ノナンジオール、ネオペンチルグリコール、ジエチレングリコール、ジプロピレングリコール、1, 4-シクロヘキサンジオール、1, 4-シクロヘキサジメタノール、ビスフェノール-Aからなる群から選ばれた1種又は2種以上のグリコールとジメチルカーボネート、ジフェニルカーボネート、エ

チレンカーボネート、ホスゲン等とを反応させることにより得られるもの等が挙げられる。

【0018】

前記ポリヒドロキシアルカンの具体例としては、イソプレン、ブタジエン、又はブタジエンとアクリルアミド等とを共重合させて得られる液状ゴム等が挙げられる。

前記ポリウレタンポリオール具体例としては、例えば1分子中にウレタン結合を有するポリオールが挙げられ、前記ポリオールは、例えば分子量200～5000のポリエーテルポリオール、ポリエステルポリオール、ポリエーテルエステルポリオール等を後述する1分子当たり少なくとも2個のイソシアネート基を有する化合物とを(NCO基/OH基)のモル数が1未満、好ましくは0.9以下で反応させることにより得られたもの等が挙げられる。

【0019】

さらに前記したポリオール以外に、平均分子量を調節する目的で、分子量が62～200の低分子量ポリオールを混合してもよい。これら低分子量ポリオールの具体例としては、例えばエチレングリコール、プロピレングリコール、1, 3-プロパンジオール、1, 4-ブタンジオール、1, 5-ペンタンジオール、1, 6-ヘキサジオール、1, 9-ノナンジオール、1, 8-ノナンジオール、ネオペンチルグリコール、2-メチルペンタンジオール、3-メチルペンタンジオール、3, 3-ジメチロールヘブタン、2, 2, 4-トリメチル-1, 3-ペンタンジオール、2, 4-ジエチル-1, 5-ペンタンジオール、ジエチレングリコール、ジプロピレングリコール、1, 4-シクロヘキサジオール、1, 4-シクロヘキサジメタノール等のポリエステルポリオールの製造に使用されるグリコール類や、グリセリン、トリメチロールプロパン、ペンタエリスリトール等の化合物が挙げられる。

【0020】

前記各種の活性水素基を有する化合物が使用されるが、アルカリ可溶性を達成するにはポリエステルポリオール、およびポリエステルポリオールで構成されるポリウレタンポリオールが好ましい。また、特に室温のような低い温度でのアル

カリ可溶性を達成するためには、アジピン酸、アゼライン酸、セバチン酸等の脂肪族二塩基酸もしくはそれらのジアルキルエステル又はそれらの混合物と、エチレングリコールを反応させて得られるポリエステルポリオールが好ましい。

【0021】

次に、1分子当たり少なくとも2個のイソシアネート基を有する化合物について説明する。

本発明で使用される1分子当たり少なくとも2個のイソシアネート基を有する化合物としては、例えばトリメチレンジイソシアネート、テトラメチレンジイソシアネート、ヘキサメチレンジイソシアネート、ペンタメチレンジイソシアネート、1, 2-プロピレンジイソシアネート、1, 2-ブチレンジイソシアネート、2, 3-ブチレンジイソシアネート、1, 3-ブチレンジイソシアネート、2, 4, 4'-又は2, 2, 4-トリメチルヘキサメチレンジイソシアネート、2, 6-ジイソシアネートメチルカプロエート等の脂肪族ジイソシアネート、例えば1, 3-シクロペンタンジイソシアネート、1, 4-シクロヘキサンジイソシアネート、1, 3-シクロヘキサンジイソシアネート、3-イソシアネートメチル-3, 5, 5-トリメチルシクロヘキシルイソシアネート、4, 4'-メチレンビス(シクロヘキシルイソシアネート)、メチル-2, 4-シクロヘキサンジイソシアネート、メチル-2, 6-シクロヘキサンジイソシアネート、1, 4-ビス(イソシアネートメチル)シクロヘキサン、1, 3-ビス(イソシアネートメチル)シクロヘキサン、ノルボルネンジイソシアネート等の脂環族ジイソシアネート、例えばm-フェニレンジイソシアネート、p-フェニレンジイソシアネート、4, 4'-ジフェニルジイソシアネート、1, 5-ナフタレンジイソシアネート、4, 4'-ジフェニルメタンジイソシアネート、2, 4'-又は2, 6-トリレンジイソシアネートもしくはその混合物、4, 4'-トルイジンジイソシアネート、ジアニシジンジイソシアネート、4-4'-ジフェニルエーテルジイソシアネート等の芳香族ジイソシアネート、例えば1, 3'-又は1, 4-キシリレンジイソシアネートもしくはその混合物、 ω , ω' -ジイソシアネート-1, 4-ジエチルベンゼン、1, 3'-又は1, 4-ビス(1-イソシアネート-1-メチルエチル)ベンゼン、もしくはその混合物等の芳香脂肪族ジイソシアネート、例

えばトリフェニルメタン-4, 4', 4"-トリイソシアネート、1, 3, 5-トリイソシアネートベンゼン、2, 4, 6-トリイソシアネートトルエン、1, 3, 5-トリイソシアネートヘキサン等のトリイソシアネート、例えば4, 4'-ジフェニルジメチルエタン-2, 2'-5, 5'-テトライソシアネート等のテトライソシアネート等のポリイソシアネート単量体、上記ポリイソシアネート単量体から誘導されたダイマー、トリマー、ピウレット、アロファネート、カーボジイミド、炭酸ガスと上記ポリイソシアネート単量体とから得られる2, 4, 6-オキサジアジントリオン環を有するポリイソシアネート、例えばエチレングリコール、プロピレングリコール、ブチレングリコール、1, 6-ヘキサングリコール、ネオペンチルグリコール、3-メチル-1, 5-ペンタンジオール、3, 3'-ジメチロールヘプタン、シクロヘキサンジメタノール、ジエチレングリコール、トリエチレングリコール、ジプロピレングリコール、グリセロール、トリメチロールプロパン、ペンタエリスリトール、ソルビトール等の分子量200未満の低分子量ポリオールの上記ポリイソシアネート単量体への付加体、例えば前述した分子量200~200000のポリエステルポリオール、ポリエーテルポリオール、ポリエーテルエステルポリオール、ポリエステルアミドポリオール、ポリカプロラクトンポリオール、ポリバレロラクトンポリオール、アクリルポリオール、ポリカーボネートポリオール、ポリヒドロキシアルカン、ひまし油、ポリウレタンポリオール等の上記ポリイソシアネート単量体への付加体等が挙げられる。

【0022】

前記各種のイソシアネート基を有する化合物が使用されるが、十分な加工性を達成するには芳香族、芳香脂肪族、もしくは脂環族イソシアネート化合物が好ましい。また、ポリウレタンプレポリマーを水中に溶解させる又は分散させるため、ポリウレタンプレポリマー中に親水性基を導入する又は界面活性剤が添加される。親水性基を導入するには、例えば分子内に少なくとも1個以上の活性水素基を有し、かつカルボキシル基、スルホン酸基、スルホネート基、エポキシ基、ポリオキシエチレン基等の親水性基含有化合物の少なくとも1種以上を前記ポリウレタンプレポリマー製造時に共重合させればよい。

【 0 0 2 3 】

前記親水性基含有化合物としては、例えば 2-オキシエタンスルホン酸、フェノールスルホン酸、スルホ安息香酸、スルホコハク酸、5-スルホイソフタル酸、スルファニル酸、1, 3-フェニレンジアミン-4, 6-ジスルホン酸、2, 4-ジアミノトルエン-5-スルホン酸等のスルホン酸含有化合物およびこれらの誘導体、又はこれらを共重合して得られるポリエステルポリオール、例えば 2, 2-ジメチロールプロピオン酸、2, 2-ジメチロール酪酸、2, 2-ジメチロール吉草酸、ジオキシマレイン酸、2, 6-ジオキシ安息香酸、3, 4-ジアミノ安息香酸等のカルボキシル基含有化合物もしくはこれらの誘導体、又はこれらを共重合して得られるポリエステルポリオール、無水マレイン酸、無水フタル酸、無水コハク酸、無水トリメリット酸、無水ピロメリット酸等無水基を有する化合物と活性水素基を有する化合物を反応させてなるカルボキシル基含有化合物もしくはこれらの誘導体、エチレンオキサイドの繰り返し単位を少なくとも 3 重量%以上含有し、ポリマー中に少なくとも 1 個以上の活性水素基を含有する分子量 300~10000 のポリエチレン-ポリアルキレン共重合体等のノニオン基含有化合物又はこれらを共重合して得られるポリエーテルエステルポリオール等が挙げられる。共重合の際には、これら親水性基含有化合物を単独で、もしくは 2 種以上組み合わせて使用する。

【 0 0 2 4 】

また前記親水性基を含有するポリウレタンプレポリマーの水溶解又は分散性を更に良くするため、および親水性基を分子中に含有しないポリウレタンプレポリマーを水に溶解または分散させるため、界面活性剤を使用してもよい。

界面活性剤としては、ポリオキシエチレンノニルフェニルエーテル、ポリオキシエチレン-オキシプロピレンブロック共重合体の様なノニオン系界面活性剤、またはラウリル硫酸ソーダ、ドデシルベンゼンスルホン酸ソーダの様なアニオン系界面活性剤が用いられるが、鋼板への密着性等の性能から、界面活性剤を含まないソープフリー型が好ましく、特にカルボキシル基含有化合物および/またはスルホン酸基を含有してなるポリウレタン水性組成物が好ましい。

また、前記ポリウレタン水性組成物において、親水性基としてカルボキシル基

、スルホン酸基のようなアニオン性の基が使用された場合には、水中に良好に溶解、又は分散させるために、中和剤が使用される。

【0025】

中和において使用できる中和剤としては、例えばアンモニア、トリエチルアミン、トリエタノールアミン、トリイソプロパノールアミン、トリメチルアミン、ジメチルエタノールアミン等の第3級アミン、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム等のアルカリ金属の水酸化物等の塩基性物質が挙げられ、これらを単独で、又は2種以上の混合物で使用してもよい。中和剤の添加方法としては、前記ポリウレタンプレポリマーに直接添加してもよいし、水中に溶解、又は分散させる時に水中に添加しても良い。中和剤の添加量は、親水性基に対して0.1～2.0当量、より好ましくは0.3～1.3当量である。

【0026】

また、前記ポリウレタンプレポリマーを合成する際には、有機溶剤を使用することも可能である。有機溶剤を使用する場合、具体例としては、例えばアセトン、メチルエチルケトン、酢酸エチル、アセトニトリル、N-メチルピロリドン等が挙げられる。反応原料に対する前記有機溶剤の量は、3～50重量%程度が好ましい。

前記ポリウレタンプレポリマーは、ホモジナイザー、ミキサー等を用いて水中に溶解または分散させる。この温度は、親水性基を中和している塩基性物質の蒸発を防止し、作業性を確保するため室温～70℃程度が好ましい。また、この水等の媒体に分散する際ポリウレタン水性組成物の濃度は、粘度を余り増加させず、貯蔵安定性を保持するため10～50重量%が好ましい。

【0027】

また、さらに他の鎖延長剤を反応させることにより高分子量化をはかることも可能である。前記鎖延長剤としては、例えば公知のポリアミン化合物等が使用される。前記ポリアミン化合物としては、例えばエチレンジアミン、1,2-プロパンジアミン、1,6-ヘキサメチレンジアミン、ピペラジン、2,5-ジメチルピペラジン、イソホロンジアミン、4,4'-ジシクロヘキシルメタンジアミン、3,3'-ジメチル-4,4'-ジシクロヘキシルメタンジアミン、1,4

ーシクロヘキサンジアミン等のジアミン類、ジエチレントリアミン、ジプロピレントリアミン、トリエチレンテトラミン、テトラエチレンペンタミン等のポリアミン類、ヒドロキシエチルヒドラジン、ヒドロキシエチルジエチレントリアミン、2-[(2-アミノエチル)アミノ]エタノール、3-アミノプロパンジオール等のアミノ基と水酸基をもつ化合物、ヒドラジン類、酸ヒドラジド類が挙げられる。前記ポリアミン化合物は、単独で、又は2種以上の混合物で使用される。

また、本発明に係るポリウレタンマルションには、塗膜形成性を改善することを目的として、必要に応じて造膜助剤を添加してもよい。

【0028】

前記造膜助剤の具体例としては、例えばメチルアルコール、エチルアルコール、*n*-プロピルアルコール、イソプロピルアルコール、*n*-ブチルアルコール、イソブチルアルコール、ヘキシルアルコール、オクチルアルコール、2, 2, 4-トリメチル-1, 3-ペンタンジオールモノイソブチレート等のアルコール類、セロソルブ、エチルセロソルブ、ブチルセロソルブ、ジエチレングリコールモノエチルエーテル、ジエチレングリコールモノブチルエーテル、プロピレングリコールモノエチルエーテル、プロピレングリコールモノブチルエーテル、ジプロピレングリコールモノエチルエーテル、ジプロピレングリコールモノブチルエーテル、ジプロピレングリコールモノイソブチルエーテル、トリプロピレングリコールモノエチルエーテル、トリプロピレングリコールモノブチルエーテル、トリプロピレングリコールモノイソブチルエーテル等のエーテル類、ブチルセロソルブアセテート、ジエチレングリコールモノブチルエーテルアセテート、ジプロピレングリコールモノブチルエーテルアセテート、トリプロピレングリコールモノブチルエーテルアセテート、トリプロピレングリコールモノイソブチルエーテルアセテート等グリコールエーテルエステル類等が挙げられる。これら助溶剤も、必要に応じて、単独で又は2種以上の混合物で用いられる。

【0029】

次に潤滑機能付与剤について説明する。

潤滑機能付与剤は表面の摩擦係数を低減することによりさらに潤滑性を付与し、かじり等を防止してプレス加工性、しごき加工性を向上する作用を有している

。潤滑機能付与剤としては、得られる皮膜に潤滑性能を付与するものであればよいが、ポレオレフィン系（ポリエチレン、ポリプロピレン等）、フッ素系（ポリテトラフルオロエチレン、ポリクロロトリフルオロエチレン、ポリフッ化ビニリデン、ポリフッ化ビニル等）、パラフィン系、ステアリン酸系ワックスのうちの1種または2種以上からなるものが好ましい。

【0030】

粒子状の潤滑機能付与剤の平均粒子径は $5\mu\text{m}$ 以下が好ましい。 $5\mu\text{m}$ を越えると、皮膜の連続性、均一性が失われ潤滑皮膜の下地鋼板との密着性や塗料密着性の低下、潤滑付与剤の剥離が発生することに加え、塗料組成物としての貯蔵安定性が低下する。潤滑機能付与剤のより好ましい平均粒子径は $0.5\sim 4\mu\text{m}$ の範囲内である。潤滑機能付与剤の添加量としてはポリウレタン水性組成物の固形分に対して $1\sim 30\text{wt}\%$ が好ましい。 1% 未満では要求される潤滑効果が得られない。 $30\text{wt}\%$ を越えると皮膜強度が低下したり、潤滑付与剤の剥離が発生するなどの問題がある。潤滑機能付与剤のより好ましい含有量は $5\sim 20\text{wt}\%$ の範囲内である。

【0031】

シリカは皮膜強度、鋼板との密着性を向上させる場合に添加する。シリカ粒子は、水分散性コロイダルシリカ、粉碎シリカ、気相法シリカなどいずれのシリカ粒子であっても良い。皮膜の加工性、耐食性発現を考慮すると、1次粒子径は $2\sim 30\text{nm}$ で、2次凝集粒子径は 100nm 以下が好ましい。シリカの添加量としてはポリウレタン水性組成物の固形分に対して $1\sim 30\text{wt}\%$ が好ましい。 1% 未満では十分な耐食性の向上効果が得られないことと、下層との十分な密着性が得られない。 30% を越えると皮膜の伸びが減少するため加工性が低下しかじりが発生しやすくなる。

【0032】

本発明の潤滑樹脂皮膜には（A）、（B）、（C）成分以外に、意匠性を付与するための顔料や、導電性を付与する導電性添加剤、増粘剤、消泡剤等を目的に応じて、樹脂の物性を低下させない範囲内で添加することができる。

本発明の潤滑樹脂皮膜の厚さは $0.5\sim 5\mu\text{m}$ の範囲が好ましい。厚さが $0.$

5 μ m 未満であると、加工時の押圧によりめっき層まで達する損傷を防止できず、かつ摺動が加わるために要求される加工性を得ることが出来ない。5 μ m 以上であると成形時の塗膜剥離粉の発生が増加し金型の手入れを頻繁に実施する必要があるため、生産性を低下させる。

本発明の潤滑樹脂皮膜の形成方法としてはロールコーター塗装法、スプレー法など従来公知の方法で塗布・焼付して形成することができる。また、樹脂皮膜はめっき鋼板のめっき層の上に形成されたクロメート皮膜の上に形成することが必要である。

【0033】

クロメート被膜の形成は、反応処理、電解処理、塗布等、既知のどのような手段により行っても良いが、加工部耐食性の点から塗布、反応型のクロメートが望ましい。クロメート皮膜は還元したクロム酸にシリカ、リン酸、親水性樹脂の中から少なくとも1種以上を含有したクロメート液を塗布、乾燥したものが好ましい。クロム付着量は金属クロム換算で5～150 mg/m^2 、好ましくは10～50 mg/m^2 に形成する必要がある。5 mg/m^2 未満では優れた耐食性効果が得られず、150 mg/m^2 を超えると成形時にクロメート皮膜の凝集破壊が起こるなど、加工性を劣化させる。

【0034】

鋼板としては、電気亜鉛めっき鋼板、溶融亜鉛めっき鋼板、電気亜鉛－ニッケル合金めっき鋼板、電気亜鉛－鉄合金めっき鋼板、溶融亜鉛－鉄合金めっき鋼板、溶融亜鉛－アルミニウム合金めっき鋼板、溶融アルミニウムめっき鋼板、ステンレス鋼板、冷延鋼板などがあげられる。各めっき鋼板のめっき付着量としては、10～200 g/m^2 に適用出来る。

本発明の潤滑皮膜を形成した鋼板はさらに潤滑油または潤滑防錆油を塗布することができる。ただし、塗布する潤滑油または潤滑防錆油は、本発明の潤滑皮膜を膨潤または溶解させないものが望ましい。

【0035】

【実施例】

次に本発明を実施例によって説明する。

1. 供試材

(1) 鋼板の種類

本発明の樹脂皮膜を塗布するめっき鋼板として以下を用いた。

電気亜鉛めっき鋼板 (板厚 0.8 mm、めっき付着量 20 g/m^2)

電気亜鉛-ニッケル合金めっき鋼板

(板厚 0.8 mm、めっき付着量 20 g/m^2)

電気亜鉛-鉄合金めっき鋼板

(板厚 0.8 mm、めっき付着量 20 g/m^2)

溶融亜鉛めっき鋼板 (板厚 0.8 mm、めっき付着量 150 g/m^2)

溶融亜鉛-鉄合金めっき鋼板

(板厚 0.8 mm、めっき付着量 45 g/m^2)

溶融亜鉛-アルミニウム合金めっき鋼板

(板厚 0.8 mm、めっき付着量 150 g/m^2)

溶融アルミニウムめっき鋼板

(板厚 0.8 mm、めっき付着量 50 g/m^2)

ステンレス鋼板 (板厚 0.8 mm、SUS 430、仕上げ 2B)

【0036】

(2) クロメート処理

クロム還元率 ($\text{Cr (VI)} / \text{全 Cr}$) = 0.4 のクロム酸にコロイダルシリカを加えた塗布型クロメート液を上記めっき鋼板にロールコートにてクロム付着量が金属クロム換算で 20 mg/m^2 となるよう塗布し、加熱乾燥させクロメート皮膜を形成した。

【0037】

2. ポリウレタン水性組成物の製造

(製造例 1)

攪拌機、ジムロート冷却器、窒素導入管、シリカゲル乾燥管、温度計を備えた 4 つ口フラスコに、3-イソシアネートメチル-3, 5, 5-トリメチルシクロヘキシルイソシアネート 137.32 g、ジメチロールプロピオン酸 42.21 g、トリエチレングリコール 9.46 g、アジピン酸、エチレングリコールから

なる分子量 2, 0 0 0 のポリエステルポリオール 1 2 6. 0 1 g、溶剤として酢酸エチル 1 3 5. 0 0 g を加え、窒素雰囲気下、7 5℃に昇温、更にジブチル錫ジラウレート 0. 0 5 g を添加し 5 時間攪拌し、処定のアミン当量に達したことを確認し、ポリウレタンプレポリマーの酢酸エチル溶液を得た。このポリウレタンプレポリマー酢酸エチル溶液 4 0 2. 8 6 g を、水酸化ナトリウム 1 1. 2 8 g を水 6 5 0. 0 0 g 中に溶解させた水溶液中にホモディスパーを用いて分散、エマルジョン化し、ヒドラジニー水和物 6. 7 2 g を水 5 0. 0 0 g で希釈したものを添加することにより鎖伸長反応させ、更に 5 0℃、1 5 0 mmHg の減圧下でポリウレタンプレポリマー合成時に使用した酢酸エチルを留去することにより、溶剤を実質的に含まない、固形分濃度 3 0 %、粘度 1 0 0 c p s のポリウレタンエマルジョン A を得た。

【0 0 3 8】

(製造例 2)

攪拌機、ジムロート冷却器、窒素導入管、シリカゲル乾燥管、温度計を備えた 4 つ口フラスコに、1, 3 - ビス (イソシアネートメチル) シクロヘキサン 1 0 7. 2 8 g、ジメチロールプロピオン酸 2 1. 9 6 g、ネオペンチルグリコール 1 4. 2 3 g、アジピン酸、エチレングリコールからなる分子量 2 0 0 0 のポリエステルポリオール 1 3 6. 5 4 g、溶剤として N - メチルピロリドン 1 2 0. 0 0 g を加え、窒素雰囲気下、7 0℃に昇温、5 時間攪拌した後処定のアミン当量に達したことを確認し、ポリウレタンプレポリマーの N - メチルピロリドン溶液を得た。このポリウレタンプレポリマー溶液 3 7 5. 9 6 g を、トリイソプロパノールアミン 2 9. 4 6 g を水 5 3 7. 2 1 g 中に溶解させた水溶液中にホモディスパーを用いて分散、エマルジョン化し、ヒドラジニー水和物 7. 3 7 g を水 5 0. 0 0 g で希釈したものを添加し鎖伸長反応させることにより、固形分濃度 3 0 %、粘度 5 0 c p s のポリウレタンエマルジョン B を得た。

【0 0 3 9】

(製造例 3)

攪拌機、ジムロート冷却器、窒素導入管、シリカゲル乾燥管、温度計を備えた 4 つ口フラスコに、1, 3 - ビス (イソシアネートメチル) シクロヘキサン 1 0

1. 91 g、ジメチロールプロピオン酸 20.86 g、ネオペンチルグリコール 13.52 g、分子量 2000 のポリカーボネートジオール 129.71 g、溶剤としてアセトニトリル 114.00 g を加え、窒素雰囲気下、70℃ に昇温、5 時間攪拌した後処定のアミン当量に達したことを確認し、ポリウレタンプレポリマーのアセトニトリル溶液を得た。このポリウレタンプレポリマー溶液 377.82 g を、トリイソプロパノールアミン 28.12 g を水 630 g 中に溶解させた水溶液中にホモディスパーを用いて分散、エマルジョン化し、ヒドラジーン水和物 7.41 g を水 70.00 g で希釈したものを添加し鎖伸長反応させ、更に 50℃、150 mmHg の減圧下でポリウレタンプレポリマー合成時に使用したアセトニトリルを留去することにより、溶剤を実質的に含まない、固形分濃度 30%、粘度 20 cps のポリウレタンエマルジョン C を得た。

【0040】

3. 潤滑表面処理鋼板の製造

(実施例 1)

製造例 1 で得たポリウレタン水性組成物	500 重量部
固体潤滑剤 (注 1)	37 重量部 (10*)
シリカ (注 2)	75 重量部 (10*)

(*ウレタン樹脂固形分 100 に対する添加量)

(注 1) 固体潤滑剤

軟化点: 110℃、平均粒径: 2.5 μm の低密度タイプポリエチレンワックス
樹脂固形分比: 40%

【0041】

(注 2) シリカ

平均粒径 10~20 nm、pH 8.6、加熱残分約 20% のコロイダルシリカ以上の構成で表 1 に示す組成比の潤滑皮膜を上記鋼板にバーコーター塗装し、180℃ の加熱炉を用いて鋼板温到達温度 80℃ で焼付乾燥し形成した。

実施例 2~27 及び比較例 1~6

実施例 1 において、鋼板種および潤滑皮膜組成を後記表 1 に示す配合とする以外は実施例 1 と同様に行い、潤滑表面処理鋼板を製造した。

これらのサンプルに対して以下の試験および性能評価を行った。

【 0 0 4 2 】

【表 1】

表 1 評価結果

No.	めっき鋼板及び被覆被覆	クロム付 着量 (mg/㎡)	クレタ ン被覆	固体潤滑剤種類及び組成比						シリカ 添加量 (%)	膜 厚 (μm)	密着性 試験	加工 後の 寸法 変化	脱脂性 試験	備考
				PEワックス A 添加量 (%)	PEワックス B 添加量 (%)	PEワックス C 添加量 (%)	PTFEワックス 添加量 (%)	パラフィンワックス 添加量 (%)	ステアリン酸αワックス 添加量 (%)						
1	電気亜鉛	20	被覆A	10						10	1.0	◎	◎	◎	
2	電気亜鉛-ニッケル合金	20	被覆A	10						10	1.0	◎	◎	◎	
3	電気亜鉛-鉄合金	20	被覆A	10						10	1.0	◎	◎	◎	
4	溶融亜鉛	20	被覆A	10						10	1.0	◎	◎	◎	
5	溶融亜鉛-アルミニウム合金	20	被覆A	10						10	1.0	◎	◎	◎	
6	溶融亜鉛-鉄合金	20	被覆A	10						10	1.0	◎	◎	◎	
7	溶融アルミニウム	20	被覆A	10						10	1.0	◎	◎	◎	
8	溶融アルミニウム	20	被覆A	10						10	1.0	◎	◎	◎	
9	溶融アルミニウム	20	被覆A			10				10	1.0	◎	◎	◎	
10	溶融アルミニウム	20	被覆A					10		10	1.0	◎	◎	◎	
11	溶融アルミニウム	20	被覆A						10	10	1.0	◎	◎	◎	
12	溶融アルミニウム	20	被覆A	10						10	2.0	◎	◎	◎	
13	溶融アルミニウム	20	被覆A	10						10	3.0	◎	◎	◎	
14	溶融アルミニウム	20	被覆A	10						10	5.0	◎	◎	◎	
15	溶融アルミニウム	20	被覆A	5						10	1.0	◎	◎	◎	
16	溶融アルミニウム	20	被覆A	25						10	1.0	◎	◎	◎	
17	溶融アルミニウム	20	被覆A		10					10	1.0	◎	◎	◎	
18	溶融アルミニウム	20	被覆B	10						10	1.0	◎	◎	◎	
19	溶融アルミニウム	20	被覆C	10						10	1.0	◎	◎	◎	
20	ステンレス	未処理	被覆A	10						10	1.0	◎	◎	◎	
21	ステンレス	未処理	被覆A			10				10	1.0	◎	◎	◎	
22	ステンレス	未処理	被覆A					10		10	1.0	◎	◎	◎	
23	ステンレス	未処理	被覆A						10	10	1.0	◎	◎	◎	
24	ステンレス	未処理	被覆A	10						10	0.5	◎	◎	◎	
25	ステンレス	未処理	被覆A	10						10	3.0	◎	◎	◎	
26	ステンレス	未処理	被覆B	10						10	1.0	◎	◎	◎	
27	ステンレス	未処理	被覆C	10						10	1.0	◎	◎	◎	
1	溶融アルミニウム	20	被覆D	10						10	1.0	△	△	△	
2	溶融アルミニウム	20	被覆A	10						10	0.2	×	×	×	
3	溶融アルミニウム	20	被覆A			10				10	1.0	○	×	×	
4	ステンレス	未処理	被覆D	10						10	1.0	△	△	△	
5	ステンレス	未処理	被覆A	10						10	0.2	×	×	×	
6	ステンレス	未処理	被覆A			10				10	1.0	○	×	×	

被覆A: ポリウレタン樹脂
 被覆B: ポリウレタン樹脂
 被覆C: ポリウレタン樹脂
 被覆D: アクリル系樹脂

固体潤滑剤種類
 PEワックスA : 低粘度シリエチレンワックス、軟化点 110℃、平均粒径 4.0 μm
 PEワックスB : 低粘度シリエチレンワックス、軟化点 110℃、平均粒径 1.0 μm
 PEワックスC : 低粘度シリエチレンワックス、軟化点 110℃、平均粒径 2.0 μm
 PTFEワックス : ポリテトラフルオロエチレンワックス、平均粒径 5 μm

パラフィンワックス: 合成パラフィンワックス、軟化点 105℃、平均粒径 5.0 μm
 ステアリン酸αワックス: 天然ステアリン酸ワックス、軟化点 70℃、平均粒径 2.0 μm
 シリカ コロイダルシリカ: 平均粒径 10 ~ 20 nm、pH 8.8、加熱後分解 20%

【0043】

4. 試験、評価法

(1) 型かじり性評価

円筒ポンチの油圧成形試験機により、下記条件で成形試験を行い、型かじり性を評価した。

- ・ポンチ径：70 mm ϕ ・ブランク径 150 mm
- ・押付荷重：5 kgf / cm^2 ・成形速度：3.3 $\times 10^{-2}$ m / s
- ・工具条件：FCD-500

【0044】

型かじり性の評価は次の指標に依った。

- ◎：成形可能で、鋼板表面の欠陥無し
- ：成形可能で、鋼板表面の欠陥無し、摺動面わずかに変色
- △：成形可能で、鋼板表面にわずかにかじり疵発生
- ×：成形可能で、鋼板表面に線状かじり疵多数発生

【0045】

また、加工後の樹脂カス発生状況を次の指標で評価した。

- ◎：カス発生無し
- ：極わずかに樹脂カス発生
- △：少し樹脂カス発生
- ×：樹脂カス多数発生

【0046】

(2) 脱脂性評価

FC-4358脱脂液（日本パーカライジング製、pH=10.5に調整、温度70℃）を試験片に8秒間スプレーした後水洗し、乾燥後の皮膜残存率を赤外分光分析にて測定し評価した。

- ◎：皮膜残存無し
- ：皮膜残存5%以下
- △：皮膜残存5%超10%以下
- ×：皮膜残存10%超

表 1 に示すように、本発明に属す表面処理鋼板はいずれも、型かじり性に優れ、加工後カス発生しにくく、またアルカリ脱脂による皮膜除去性も良好である。

【 0 0 4 7 】

【発明の効果】

本発明によって、プレス成形性、耐かじり性に優れたアルカリ可溶型潤滑皮膜を形成可能な塗料組成物およびこの組成物を使用した潤滑表面処理鋼板を提供でき、成形後にアルカリ脱脂を行う鋼板用途への寄与が著しい。したがって、本発明の産業上の価値は極めて高いといえる。

特許出願人 新日本製鐵株式会社 他 1 名

代理人 弁理士 椎 名 彊

【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 プレス成形性、耐かじり性に優れたアルカリ可溶型潤滑皮膜を形成可能な塗料組成物およびこの組成物を使用した潤滑表面処理鋼板を提供する。

【解決手段】 ポリウレタン水性組成物（A）、潤滑機能付与剤（B）を前記ポリウレタン水性組成物の固形分に対して 1 ～ 3 0 w t %、を主成分とするプレス成形性、耐かじり性に優れたアルカリ可溶型潤滑皮膜を形成可能な塗料組成物および該塗料組成物を乾燥皮膜厚さが 0. 5 ～ 5 μ m となるように被覆してなることを特徴とするプレス成形性、耐かじり性に優れた潤滑表面処理鋼板。好ましくは、塗料組成物が、シリカ粒子（C）を前記ポリウレタン水性組成物の固形分に対して 1 ～ 3 0 w t %、を主成分としてさらに含有する。

【選択図】 なし

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号 [000006655]

1. 変更年月日 1990年 8月10日

[変更理由] 新規登録

住 所 東京都千代田区大手町2丁目6番3号

氏 名 新日本製鐵株式会社

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号 [000002934]

1. 変更年月日 1992年 1月22日
[変更理由] 住所変更
住 所 大阪府大阪市中央区道修町四丁目1番1号
氏 名 武田薬品工業株式会社

1
6
7
1

1
6
7
1

1
6
7
1